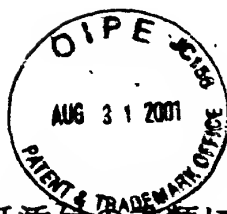


Manabe OKU et al. Serial No. 09/891,109



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 6月27日

出願番号

Application Number:

特願2000-192047

出願人

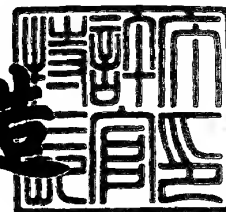
Applicant(s):

日新製鋼株式会社
東京瓦斯株式会社

2001年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3047261

【書類名】 特許願
【整理番号】 12P184
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01D 71/00

【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市野村南町4976番地 日新製鋼株式会
社内

【氏名】 奥 学

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号 日新製鋼株式会
社内

【氏名】 川谷 皓一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号 日新製鋼株式会
社内

【氏名】 宇都宮 武志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社内

【氏名】 関 務

【特許出願人】

【識別番号】 000004581

【氏名又は名称】 日新製鋼株式会社

【代表者】 田中 實

【特許出願人】

【識別番号】 000220262

【氏名又は名称】 東京瓦斯株式会社

【代表者】 上原 英治

【代理人】

【識別番号】 100092392

【弁理士】

【氏名又は名称】 小倉 亘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011660

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素回収装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 16～25質量%のCr，(C+N)×8以上の含有量でTi及び／又はNbを含むフェライト系ステンレス鋼からなる基材に複数のガス通過孔を形成し、且つ前記基材の外面に水素透過膜を設けた複数のメンブレンと、外壁と内壁との間に前記メンブレンが挿入され、炭化水素ガス分解触媒が充填されている二重管とを備え、該二重管の内部に送り込まれた燃料の燃焼熱による炭化水素ガスの加熱分解で生成した水素を前記水素透過膜に選択透過させて系外に取り出すことを特徴とする水素回収装置。

【請求項 2】 更に0.1質量%以下の希土類金属を含むフェライト系ステンレス鋼を水素透過膜の基材に使用している請求項 1 記載の水素回収装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、炭化水素系ガスの熱分解で発生した水素を回収する装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素は、各種化学工業分野における基礎原料、燃料電池用燃料、熱処理雰囲気用等、広範な用途に使用されており、小規模需要に応じる代表的な製造法としてガス燃料の水蒸気改質が知られている。水蒸気改質で得られる改質ガスは、CO，CO₂，余剰H₂O等を含んで、たとえば燃料電池にそのまま使用したのでは、電池性能が阻害される。そこで、改質ガスを燃料電池に供給する前に、CO，CO₂，余剰H₂O等の副成分を除去することが必要になる。

副成分の除去には、水素を選択透過する作用をもつPd-Ag，Ta等を使用した水素透過膜法がある。水素透過膜は耐熱性多孔体の表面に薄膜として形成されているが（特開昭63-294925号公報，特開平1-164419号公報等）、最近では耐熱性多孔体に代えて多数の孔を空けた金属多孔体の使用が検討

されている。

【0003】

水素透過膜法では、たとえば図1に示すように、ジャケット1内に二重管2を配置し、金属多孔体3a及び水素透過膜3bからなる複数の水素分離管3を二重管2の内壁と外壁との間に挿入した後で、Niを担持したアルミナ触媒等の触媒4を二重管2に充填している。水素分離管3に代えて、外面に水素透過膜3bを形成した箱型のメンブレンを使用することもある。

バーナ5からバーナタイル6を経て燃料F及び空気Aを二重管2の内部に送り込み燃焼させる。改質される炭化水素系ガスGは、ノズル7から二重管2の内壁及び外壁との間に水蒸気と共に吹き込まれ、たとえば $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ の改質反応に従って H_2 及び CO_2 に分解される。

【0004】

生成した H_2 は、水素分離管3の水素透過膜3bを選択透過し、水素分離管3の内部に流入し、水素取出し口8から取り出される。反応域から H_2 が水素透過膜3bを介して除去されるため、 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ の改質反応が促進される。改質反応で生成した CO_2 は、余剰の H_2O や燃焼排ガスと共に廃ガスWとして排気口9から系外に排出される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$ の改質反応は、約 690°C 以上にするると反応が進み、高温になるほど反応速度が速くなる。他方、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ の反応は発熱反応であり、 707°C 以上では反応が進まない。そのため、従来では二重管2の内側がほぼ $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の高温になるように、且つ温度勾配がつくように、燃料Fの燃焼熱で二重管2を加熱している。

高温雰囲気で使用される材料として汎用ステンレス鋼があるが、水素回収装置の雰囲気は、炭化水素改質用の水蒸気を含んでいる。そのため、SUS410L、SUS430、SUS304等の汎用耐熱ステンレス鋼で作られた金属多孔体3aは容易に酸化され、粒界腐食も進行しやすい。その結果、水素透過膜3bに剥離やクラックが発生し、水素取出し口8から取り出される H_2 に $\text{C}_2\text{H}_{2n+2}$ 、H

H_2O , CO_2 等が混入し、得られる水素ガスの純度が低下する。

【0006】

本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、800℃前後の高温雰囲気においても十分な強度を維持する16～25質量%のCrを含むフェライト系ステンレス鋼を金属多孔体に使用することにより、高温雰囲気で長時間稼動しても性能劣化がない水素回収装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の水素回収装置は、その目的を達成するため、Cr：16～25質量%、 $(C+N) \times 8$ 以上の含有量でTi及び／又はNbを含むのフェライト系ステンレス鋼からなる基材に複数のガス通過孔を形成し、且つ前記基材の外面に水素透過膜を設けた複数のメンブレンと、外壁と内壁との間に前記メンブレンが挿入され、炭化水素ガス分解触媒が充填されている二重管とを備え、該二重管の内部に送り込まれた燃料の燃焼熱による炭化水素ガスの加熱分解で生成した水素を前記水素透過膜に選択透過させて系外に取り出すことを特徴とする。

【0008】

Ti及び／又はNbは、Ti：0.1～0.7質量%、Nb：0.2～0.8質量%の範囲に添加量を調整することが好ましい。また、耐酸化性の改善に有効な希土類元素B族のY及びランタノイド元素の1種又は2種を0.1質量%以下添加することもできる。更には、耐熱性向上に有効なSi, Mn, Al, Mo, Cu, V, W, Ta等を適量添加してもよい。

【0009】

【作用】

600～900℃の高温で駆動される水素回収装置の雰囲気は、炭化水素系ガスGを改質するための水蒸気を含んでいる。汎用の耐熱ステンレス鋼は不動態皮膜によって優れた耐熱性、耐食性を呈する材料であるが、炭化水素系ガスG改質用の水蒸気や炭化水素系ガスGの分解生成物である水素を含む高温雰囲気に曝されると、水素による不動態皮膜の還元が進行し、水蒸気による酸化、粒界腐食が進行する。酸化や粒界腐食により水素透過膜3bの密着性が低下し、水素透過膜

3 b に剥離，クラック等が発生しやすくなる。その結果、水素透過膜 3 b の選択分離膜としての機能が低下する。

本発明者等は、水素分離管 3 が曝される 6 0 0 ～ 9 0 0 ℃ の水蒸気含有高温雰囲気下における酸化や粒界腐食の挙動を調査・研究した結果、C r 含有量が 1 6 ～ 2 5 質量% のフェライト系ステンレス鋼が金属多孔体 3 a として好適な材料であることを見出した。

【 0 0 1 0 】

1 6 質量% 以上の C r を含むフェライト系ステンレス鋼は、通常の大気雰囲気中で C r 富化酸化スケール (Cr_2O_3 又はスピネル) が生成すると十分な耐酸化性を呈する。下地鋼の C r 含有量が高くなるほど安定した C r 富化酸化スケールが形成されるため、使用限界温度が上昇する。他方、水素回収装置の雰囲気は、多量の水蒸気を含んでおり、ステンレス鋼表面に Fe_3O_4 (外層) 及び $\text{Fe}-\text{Cr}$ スピネル (内層) の二層スケールを生成させやすい。そのため、大気中の酸化に比較して酸化速度が非常に大きくなる。そこで、本発明においては、C r 含有量を 1 6 質量% 以上と多くすることにより、C r 富化酸化スケールを安定化し、水蒸気雰囲気中での二層スケールの生成を防止している。水蒸気雰囲気中での耐酸化特性は、A l , S i 等の添加によっても改善される。

【 0 0 1 1 】

粒界腐食は、マトリックスに固溶している C r が C と反応して C r 系の炭化物を生成することによって生じた粒界の C r 欠乏層に沿って腐食が進行する現象である。そこで、T i 及び / 又は N b の添加により C を炭化物、炭窒化物等として固定することにより粒界腐食を抑制する。粒界腐食の抑制効果は、 $(\text{C} + \text{N}) \times 8$ 以上の含有量で T i 及び / 又は N b を添加することにより顕著となる。N b は、更に高温強度を改善し、常温～高温の熱履歴に起因する変形を防止する上でも有効である。このようなことから、T i 及び / 又は N b を添加する場合、それぞれの含有量を T i : 0 . 1 ～ 0 . 7 質量% , N b : 0 . 2 ～ 0 . 8 質量% の範囲に定めることが好ましい。

C , N の固定に必要な T i , N b の添加量は、C 及び N をそれぞれ 0 . 0 2 質量% 以下に低減することにより少なくできる。C , N の低減は、フェライト系ス

ステンレス鋼の加工性を改善し、複数のガス通過孔を形成して金属多孔体 3 a を作製する加工も容易になる。

更に、Y, La 等の希土類元素を添加することにより、高温強度、高温クリープ特性、耐高温酸化性を改善することもできる。希土類元素の添加効果は、0.01 質量%以上で顕著となり、0.1 質量%で飽和する。また、高温強度の改善に有効な Mo, W, Cu, V, Ta 等や、耐高温酸化性に有効な Si, Mn, Al 等を適量添加してもよい。

【0012】

Cr 含有量が 16～25 質量%のフェライト系ステンレス鋼は、水素透過膜 3 b の熱膨張係数にほぼ等しい点でも水素透過膜 3 b 形成用基材として有利である。たとえば、熱膨張係数が約 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の Pd-Ag 合金に対し、Cr 含有量 18 質量%のフェライト系ステンレス鋼は約 $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の熱膨張係数を示す。熱膨張係数が近似しているため、常温～高温の熱サイクルを複数回経た後でも熱応力の発生が少なく、水素透過膜 3 b と金属多孔体 3 a との間にクラックが発生しがたい。

このようにして、Cr 含有量 16～25 質量%以下のフェライト系ステンレス鋼を水素透過膜 3 b 形成用の基材として作製された金属多孔体 3 a は、水蒸気を含む 800℃の高温雰囲気においても、酸化や粒界腐食を生じることなく、十分な強度をもつため、水素回収装置の長時間稼動が可能になる。

【0013】

【実施例】

表 1 の組成をもつ板厚 2.0 mm の各種ステンレス鋼を、水素回収装置を想定した水蒸気分圧 0.02 MPa, 温度 700℃の高温雰囲気にて 50 時間保持し、耐高温酸化性を調査した。耐高温酸化性は、高温保持後の酸化増量で評価した。粒界腐食は、TIG 溶接後に 500℃×10 時間の熱処理を施した試験片を 60℃の硫酸・硫酸銅試験液に浸漬した後、曲げ試験（2 t 曲げ）後の割れの有無により調査した。

【 0 0 1 4 】

表 1 : 実施例で使⽤したフェライト系ステンレス鋼

区分		合金成分及び含有量 (質量%)									
		Cr	C	N	Si	Mn	Nb	Ti	Mo	Cu	Y
本発明例	1	17.2	0.01	0.02	0.23	0.20	0.49	—	—	—	—
	2	16.5	0.02	0.01	0.39	0.28	—	0.27	—	—	—
	3	22.1	0.01	0.02	0.18	0.20	0.23	0.19	0.18	—	—
	4	18.1	0.01	0.01	0.32	0.96	0.44	—	1.95	0.21	—
	5	16.3	0.02	0.01	0.56	0.21	—	0.31	—	—	0.03
比較例	6	16.2	0.06	0.03	0.59	0.28	—	—	—	—	—
	7	12.01	0.02	0.01	0.53	0.11	—	—	—	—	—

【 0 0 1 5 】

表 2 の調査結果にみられるように、本発明例 1 ～ 5 では、加熱前後で酸化増量が小さく、粒界腐食の発生もみられなかった。これに対し、Ti、Nb 等の安定化元素を含んでいない比較材（試験番号 6，7）では、何れの鋼種も粒界腐食が発生しており、なかでも Cr 含有量が低い試験番号 7 では加熱により著しい水蒸気酸化が発生していた。このようなことから、水素透過膜 3 b の基材としての要求特性を満足させるためには、Cr を 16 質量%以上とし、且つ Ti 及び又は Nb で C を固定する必要があることが判る。

【 0 0 1 6 】

表 2 : 高温保持による各種ステンレス鋼の性質変化

鋼種		高温保持後の酸化増量 (mg)	粒界腐食 (2t 曲げ後の割れ発生の有無)
本 発 明 例	1	0.5	な し
	2	0.6	な し
	3	0.2	な し
	4	0.3	な し
	5	0.3	な し
比 較 例	6	0.7	あ り
	7	2.5	あ り

【 0 0 1 7 】

本発明例 2 のステンレス鋼板から、孔径 0.2 mm のガス通過孔 11 を 0.2 mm のピッチで複数穿設した金属多孔体 12 を作製した (図 2 b)。金属多孔体 12 の上に膜厚 20 μ m の Pd-23 質量% Ag 薄膜を水素透過膜 13 として形成した。得られたメンブレン 14 を箱状枠体 15 (図 2 a) の両面に装着し、箱状枠体 15 に水素取出し管 16 を接続して表面積 100 cm² の水素吸収装置 10 とした。なお、水素吸収装置 10 としては、箱型に限らず、筒状 (水素分離管 3 : 図 1) にすることも可能である。

【 0 0 1 8 】

水素吸収装置 10 を二重管 2 (図 1) に組み込み、水素透過特性及び耐久性を調査した。試験条件として、メタン及び水蒸気をそれぞれノズル 7 から二重管 2 に送り込み、燃料 F の燃焼によって二重管 2 を内側から 800℃ に加熱し、二重管 2 の内部と水素取出し管 16 側との圧力差を 0.8 Pa に維持した。炭化水素系ガス G の熱分解で生成した水素は、0.2 Nm³/時の割合で水素取出し管 16 から取り出された。

連続 1 0 0 0 時間運転後、二重管 2 から水素吸収装置 1 0 を取り出し、金属多孔体 1 2 及び水素透過膜 1 3 の性状を調査したところ、運転開始前に比較して何らの劣化も検出されなかった。また、この期間に水素取出し管 1 6 から取り出された H_2 ガスに含まれる CH_4 、 H_2O 、 CO_2 等は、1 p p m 以下に抑えられていた。そのため、得られた H_2 ガスは、被毒等のトラブルを生じることなく燃料電池用途に使用可能であった。

【0 0 1 9】

これに対し、比較例のステンレス鋼を金属多孔体 1 2 に使用した水素吸収装置 1 0 では、1 0 0 0 時間連続運転した時点で水素取出し管 1 6 から取り出される水素ガスに CH_4 、 H_2O 、 CO_2 等が混入するようになった。そこで、二重管 2 から水素吸収装置 1 0 を取り出してみたところ、金属多孔体 1 2 の形状が大きく劣化しており、金属多孔体 1 2 に積層されている水素透過膜 1 3 にもクラックが発生していた。

この対比から明らかなように、本発明に従った水素回収装置は、長時間稼動に十分耐えることが判った。

【0 0 2 0】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明の水素回収装置は、高温酸化や粒界腐食に対する抵抗が高く、水素透過膜と同程度の熱膨張係数をもつフェライト系ステンレス鋼を水素透過膜形成用基材として使用している。そのため、水素透過膜が形成されたメンブレンを水蒸気含有高温雰囲気中に長時間曝しても高温酸化、粒界腐食、熱応力に起因したクラックの発生等がなく、当初の選択的水素分離性能が維持され、各種化学工業、熱処理雰囲気、燃料電池等の用途に有用な高純度の水素ガスが製造される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 水素改質装置の断面構造を示す図

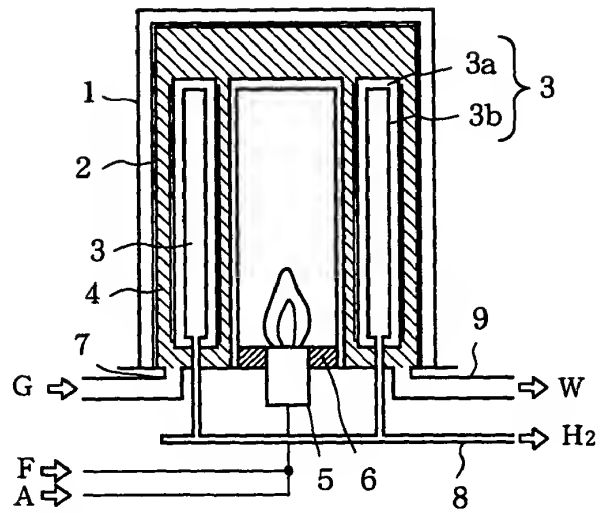
【図 2】 本発明実施例で作製した箱形状水素吸収装置の斜視図 (a) 及びメンブレンの断面図 (b)

【符号の説明】

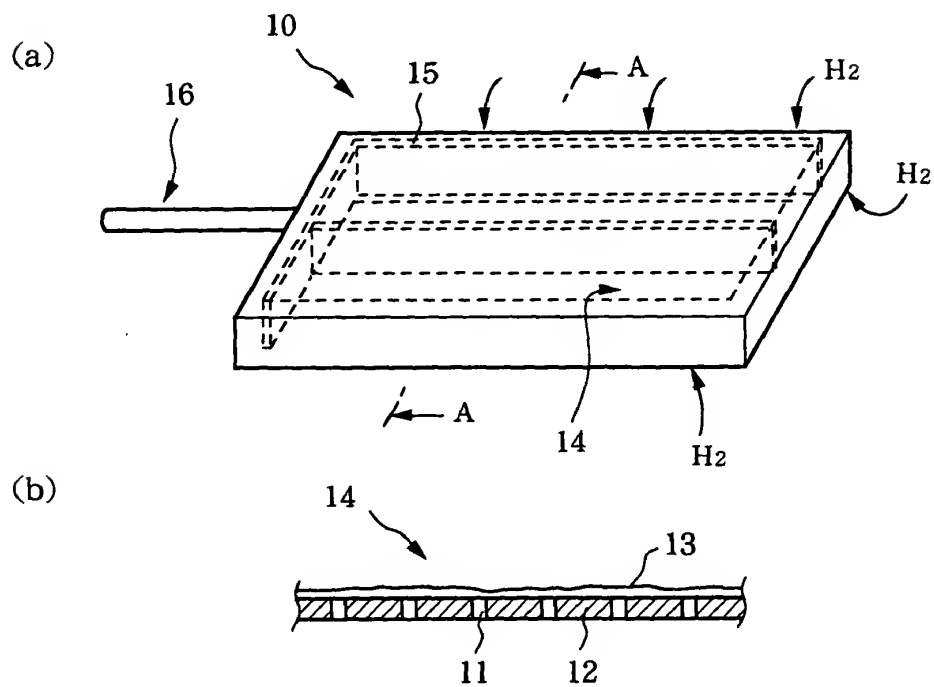
1 : ジャケット 2 : 二重管 3 : 水素分離管 3 a : 金属多孔体 3
b : 水素透過膜 4 : 触媒 5 : バーナ 6 : バーナタイル 7 : ノズ
ル 8 : 水素取出し口 9 : 排気口
1 0 : 水素吸収装置 1 1 : ガス通過孔 1 2 : 金属多孔体 1 3 : 水素
透過膜 1 4 : メンブレン 1 5 : 箱状枠体 1 6 : 水素取出し管

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 600～900℃の高温雰囲気において高温特性に優れたフェライト系ステンレス鋼を水素透過膜形成用基材として使用することにより、耐久性に優れた水素回収装置を提供する。

【構成】 Cr含有量：16～25質量%，（C+N）×8以上の含有量でTi及び／又はNbを含むフェライト系ステンレス鋼からなる基材に複数のガス通過孔を形成して金属多孔体3aとし、金属多孔体3aの外面に水素透過膜3bを設けて水素分離管3とする。複数の水素分離管3を二重管2の外壁と内壁との間に挿入し、触媒4を充填する。ノズル7から送り込まれた炭化水素系ガスを二重管2の内部に送り込まれた燃料の燃焼熱で加熱分解し、生成した水素を水素透過膜3bに選択透過させて水素取出し口8から系外に取り出す。

【選択図】 図1

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 1 9 2 0 4 7
受付番号	5 0 0 0 0 8 0 1 1 4 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 6 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 6月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004581]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
氏 名	日新製鋼株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220262]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区海岸1丁目5番20号
氏 名	東京瓦斯株式会社